第 51 卷 第 9 期
2015 年 9 月 第1101-1110页
金 属 学 报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.9
Sep. 2015 pp.1101-1110

高压煤制气环境下X80钢及热影响区的氢渗透参数研究*

张体明 王 勇 赵卫民 唐秀艳 杜天海 杨 敏

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

摘 要 采用焊接热模拟技术制备了X80管线钢焊接接头热影响区不同亚区的试样, 通过高压含氢煤制气环境下的氢渗透实验考察了X80钢及热影响区中的氢渗透行为, 并计算了相应的氢渗透参数. 结果发现, 与X80钢相比, 热影响区的氢扩散系数有了不同程度的增加, 且随峰值温度的升高而增加, 吸附氢浓度、氢溶解度和氢陷阱密度则呈现了相反的规律. 结合显微组织分析发现, 大角度晶界含量、位错密度和晶界平直度为影响氢渗透参数的主要因素. 过热粗晶区具有最高的氢扩散系数, 主要是由于该区峰值温度最高, 奥氏体晶粒发生严重长大, 晶界平直度增加, 冷却后生成了粗大的贝氏体铁素体, 大角度晶界含量显著减少, 位错密度较X80钢也有所降低, 对氢的捕获作用减弱.

关键词 煤制气, X80管线钢, 热影响区, 显微组织, 氢渗透

中图法分类号 TE88 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)09-1101-10

HYDROGEN PERMEATION PARAMETERS OF X80 STEEL AND WELDING HAZ UNDER HIGH PRESSURE COAL GAS ENVIRONMENT

ZHANG Timing, WANG Yong, ZHAO Weimin, TANG Xiuyan, DU Tianhai, YANG Min

College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580

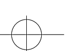
Correspondent: ZHAO Weimin, associate professor, Tel: (0532)86983304,
E-mail: zhaowm@upc.edu.cn

Supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos.14CX05020A and 14CX06120A) and Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2013EEL023)

Manuscript received 2015-01-13, in revised form 2015-06-01

ABSTRACT Hydrogen gas is usually included in coal gas environment, so hydrogen induced permeation would happen to pipeline, especially in welding heat affected zone (HAZ). Hydrogen permeation process in pipeline is the preconditions for the following hydrogen embrittlement failure. With the development of coal gas industry, the basic research to the hydrogen permeation behavior in pipeline under coal gas circumstance is still unfortunately lack and urgently needed to supplement. In this work, X80 pipeline steel was used, and the HAZ samples, including intercritical heat affected zone (ICHAZ), fine grained heat affected zone (FGHAZ) and coarse grained heat affected zone (CGHAZ), were experimentally simulated using a Gleeble 3500 simulator. Next, hydrogen permeation tests were conducted on X80 pipeline steel and HAZs in coal gas environment. Calculated results indicated that the hydrogen diffusion coefficient increased with the rise of peak temperature in HAZs, but it was opposite to other parameters, such as sub-surface hydrogen concentration, hydrogen solubility and hydrogen trap density. The mechanism of the difference in HAZ hydrogen permeation parameters was analyzed combined with OM, EBSD

* 中央高校基本科研业务费专项资金项目14CX05020A和14CX06120A, 以及山东省自然科学基金项目ZR2013EEL023资助
收到初稿日期: 2015-01-13 , 收到修改稿日期: 2015-06-01
作者简介: 张体明, 男, 1987年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00039



and TEM analysis. It turned out that the content of large-angle grain boundaries, the grain boundary straightness and dislocation density were the main factors, where the large-angle grain boundaries and dislocations could dramatically arrest hydrogen atoms while the straight grain boundaries may act as hydrogen diffusion path. For FGHAZ, the straight grain boundary and low dislocation density compared with matrix played the predominant role in hydrogen diffusion process, and thus the hydrogen diffusion coefficient increased compared with steel substrate. For ICHAZ and CGHAZ, the decrease of large-angle grain boundaries and dislocation density acted as the main factor, especially for CGHAZ, the microstructures was mainly composed of tabular bainite ferrite (BF) with large grain size and straight grain boundaries because of the highest peak temperature, and the content of large-angle grain boundaries decreased obviously. In comparation with other regions, CGHAZ had the highest hydrogen diffusion coefficient and the lowest hydrogen trap density and hydrogen solubility.

KEY WORDS coal gas, X80 pipeline steel, heat affected zone (HAZ), microstructure, hydrogen permeation

我国的能源结构禀赋了"贫油、少气、富煤"的特点, 煤炭占我国一次能源消费的70%左右. 但是我国煤炭资源的利用大多以直接燃烧为主, 能源利用率低且污染严重. 目前, 国家积极推动发展的煤制气行业, 不仅可以实现煤炭资源的高效利用, 还缓解了天然气紧缺所带来的压力. 煤制气属于新兴产业, 生产出来的煤制气如何运输到目的地是煤制气行业发展面临的瓶颈问题. 综合考虑各种运输方式的效率和经济性, 管道无疑是首选的运输方式[1]. 据了解, 以"新粤浙"煤制气项目为代表的外输管道拟采用与普通天然气一样的X70和X80高钢级管线钢, 输送压力达12 MPa.

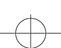
与传统意义上的天然气不同, 新型煤制气中含有一定量的H_2, 而H_2的存在可能会导致氢在材料表面的吸附、渗透, 进而导致管线钢的氢脆失效[2,3], 且管线钢的强度级别越高, 对应的氢脆失效敏感性越大[4~7]. 为减少传统天然气的碳排放量, 英国曾做过采用现有天然气管线进行天然气和H_2混合输送的可行性调查, 但并未针对管线钢的氢脆失效敏感性展开系统性研究[8,9]. 截至目前, 由腐蚀、阴极保护不当引起的海洋及埋地管线钢的氢渗透和氢脆失效问题, 国内外已进行了大量的实验研究, 并积累了丰富的经验[10~14]. 对于高压纯H_2环境下管线钢的氢脆失效敏感性研究, 国外已有相关报道[15~17]. Moro等[18]研究发现, 即使室温下, X80钢在0.1 MPa的H_2环境中也会表现出延伸率降低的现象, 但研究的对象仅限于管线钢基体. 由于长输管线通常采用焊接的方法制造, 焊接热作用会导致接头热影响区(HAZ)出现严重的组织不均匀性[19~21], 进一步增加了煤制气环境下管线钢中氢渗透行为的复杂性和氢脆失效的可能性. 氢渗透是管线钢发生氢脆失效的前提条件, 关于煤制气环境下高钢级管线钢中的氢渗透行为研究, 国内外至今尚未发现相关报道. 随着煤制气行业的快速蓬勃发展, 开展高钢级管线钢, 特别是焊接接头HAZ在高压煤制气环境中的氢渗透行为研究工作显得尤为必要. 本工作选用X80高钢级管线钢, 依据焊接制管现场测得的HAZ热循环参数, 采用焊接热模拟技术制备HAZ的放大试样, 通过高压含氢环境下的氢渗透实验, 结合光学显微镜(OM)、电子背散射衍射(EBSD)和透射电镜(TEM)等手段进行材料的显微结构分析, 对比研究煤制气环境下管线钢基体及HAZ各亚区氢渗透行为的差异及其本质原因, 对高压煤制气管线的安全设计、运行和维护提供理论指导.

1 实验方法

实验材料选用国产X80双丝螺旋埋弧焊管, 基体的化学成分(质量分数, %)为: C 0.06, Si 0.27, Mn 1.81, S 0.002, P 0.011, Ni 0.30, Mo 0.31, Cu 0.28, Nb 0.07, Cr 0.02, Ti 0.015, Fe 余量. 高压氢渗透实验采用总压为12 MPa的模拟煤制气, 其成分(分压)为: H_2 0.24 MPa, CO_2 0.20 MPa, 其余为N_2.

沿管线钢的轧制方向截取用于显微组织分析和氢渗透实验所用试样, 尺寸为100 mm×30 mm×2.5 mm. 依据焊接制管现场测试得到的HAZ热循环参数, 采用Gleeble 3500热模拟实验机分别制备X80管线焊接接头热影响区粗晶区(CGHAZ)、细晶区(FGHAZ)和部分相变区(ICHAZ)的试样. 焊接热模拟的热循环曲线如图1所示. 具体工艺为: 以150 ℃/s的加热速率分别升至峰值温度1350, 950和800 ℃, 分别对应实际焊接热影响区的CGHAZ, FGHAZ和ICHAZ, 随后以冷却时间($t_{8/5}$)为15 s的速率冷却. 之后, 采用电火花线切割的方法从热模拟试样中心等温区间切取直径为24.0 mm的氢渗透用圆片试样.

制备X80钢和HAZ各亚区的金相试样, 利用4%(体积分数)的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 用



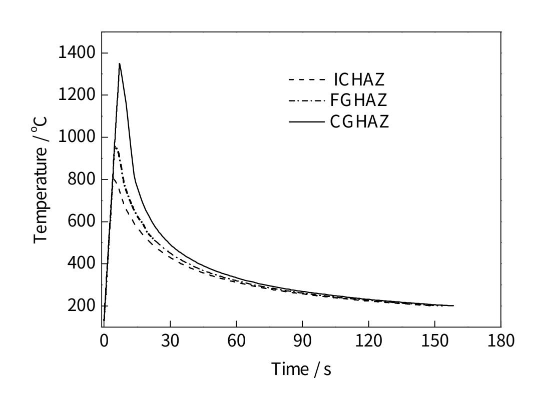


图1 焊接热模拟过程热循环曲线

Fig.1 Weld thermal cycle curves monitored in the simulated welding process (ICHAZ—intercritical heat affected zone, FGHAZ—fine grained heat affected zone, CGHAZ—coarse grained heat affected zone)

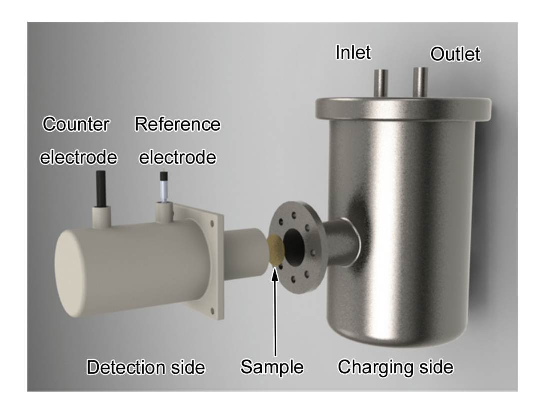


图2 高压氢渗透装置图

Fig.2 Diagram for high pressure hydrogen permeation device

DM2500M型OM对比观察焊接热作用所导致的材料组织变化. 采用电解抛光的方法制备EBSD分析试样, 抛光液为665 mL CH_3COOH+35 mL H_2O+125 g CrO_3, 抛光电压为15 V, 抛光温度控制在(20±1) ℃, 抛光时间为10 min. 之后采用SUPRA 55扫描电镜(SEM)中的3D电子背散射取向成像系统对倾斜70°的试样进行分析, 并采用HKL分析软件对X80钢及HAZ各亚区的取向分布和大角度晶界密度进行表征. 材料的精细结构观察采用Tecnai F30场发射TEM, 采用5%的高氯酸酒精溶液进行电解双喷减薄法制备TEM样品, 电压为30 V.

将传统的Devanathan-Stachurski双面电解池与高压反应釜相结合, 即可研究高压模拟煤制气环境下管线钢中的氢渗透行为, 其装置示意图如图2所示. 其中, 试样密封于高压反应釜(充氢侧)和电解池(测氢侧)之间. 反应釜内的介质为含H_2的高压气体, H_2与试样表面不断地发生碰撞, 经物理吸附、化学吸附作用后形成试样内部的溶解H. 在浓度梯度的作用下, 溶解的H在试样内部发生扩散, 通过电化学方法将扩散至电解池一侧的H氧化为H^+, 同时测得氢渗透电流. 为保证高压反应釜内环境的稳定, 实验前需对其进行气密性检验. 向反应釜内通入12 MPa的Ar, 24 h内的压力下降不超过0.02 MPa, 方可进行后续的氢渗透实验. 具体实验过程为: 采用600号耐水砂纸打磨试样的2个圆形工作面, 控制其最终厚度为2.0 mm, 随后采用丙酮进行除油处理. 其中一个工作面作为充氢面, 实验时暴露于高压煤制气环境中; 另一面作为测氢面, 实验前需进行镀Ni处理. 镀Ni溶液采用Watt镀液, 电流密度为5 mA/cm^2, 电镀时间为5 min. 将接有导线的试样(工作电极)封装于高压反应釜与电解池之间. 随后以Hg/HgO电极作为参比电极, 高纯石墨电极作为辅助电极, 在0.1 mol/L NaOH溶液中对镀Ni层进行钝化处理, 极化电位选为+300 mV (*vs* Hg/HgO 98 mV), 测试设备为CHI 760D电化学工作站. 在测氢侧对镀Ni层进行钝化的同时, 为减小反应釜内残留O_2对试样充氢侧产生影响, 采用1 MPa Ar将反应釜吹扫3次. 待测氢侧电流降至0.05 μA/cm^{2}以下后, 采用0.5 MPa的测试气体置换反应釜内的Ar, 该过程重复3次. 随后, 向高压反应釜内通入12 MPa的模拟煤制气, 期间始终监测氢渗透电流的变化情况. 待氢渗透电流稳定之后, 根据实验数据计算出相应的氢渗透参数. 氢渗透实验过程中, 高压釜内温度始终控制在(40±0.5) ℃.

2 实验结果和讨论

2.1 显微组织

图3为X80钢及焊接热模拟HAZ各亚区的OM像. 从图3a中可以看出, X80钢主要由细小的针状铁素体(AF)构成, 并含有少量经先共析反应生成的块状铁素体(MF). 此外, 受控轧控冷生产工艺的影响, 晶粒沿轧制方向出现了一定程度的变形. 在焊接热循环的作用下, HAZ各亚区均经历了特殊的热处理过程, 其组织发生了不同的转变. 对于距离热源较远的ICHAZ, 受焊接热作用的影响较小, 如图3b所示, 800 ℃的峰值温度仅使母材发生部分奥氏体化, 在受热过程中, 未发生奥氏体化的铁素体晶粒产生一定程度的聚合长大, 发生奥氏体化的铁素体冷却后主要转变成了细小的粒状贝氏体(GB), 与部分长大的铁素体混乱无序分布. 该区同时保留了母材的轧制织构特征, 组织均匀性明显下降. 随着HAZ峰值温度的继续升高, 如图3c所示, 在950 ℃

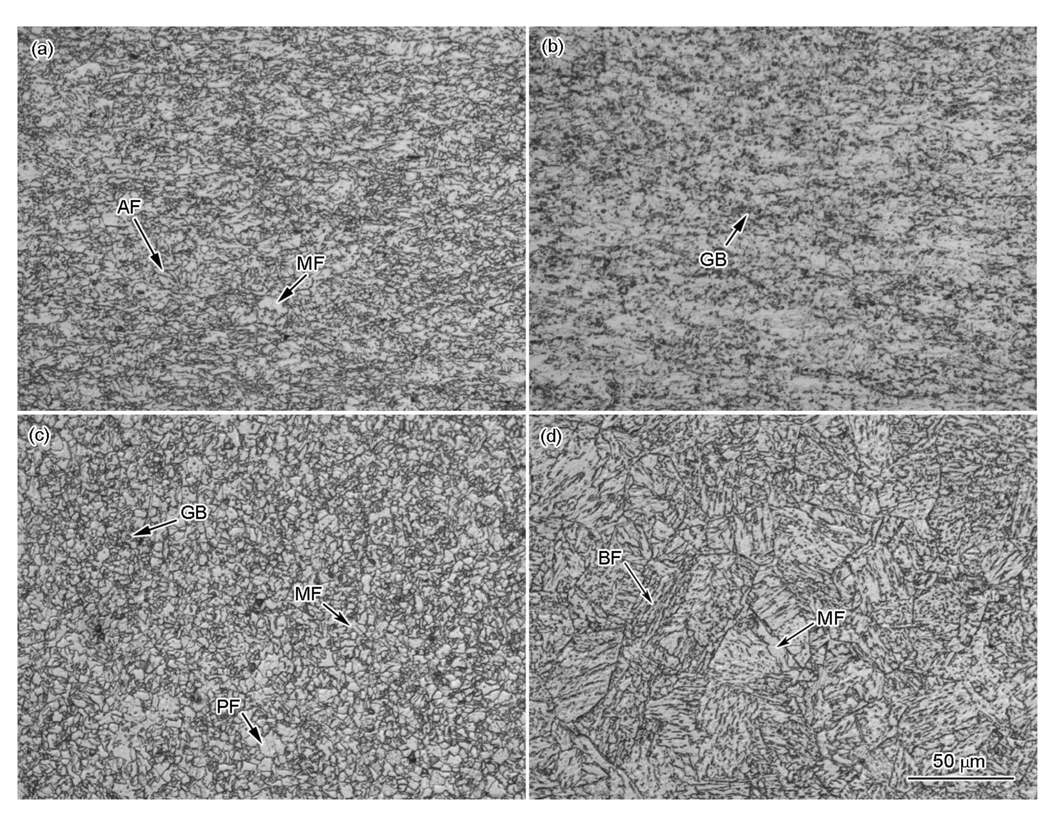


图3 X80钢及热影响区各亚区的显微组织

Fig.3 Microstructures of X80 steel (a), ICHAZ (b), FGHAZ (c) and CGHAZ (d) (AF—acicular ferrite, MF—massive ferrite, GB—granular bainitic, PF—polygonal ferrite, BF—bainitic ferrite)

的峰值温度下, 母材发生完全奥氏体化, 轧制织构消失, 晶界开始变得平直. 由于奥氏体化温度较低, 加之材料中Nb和Ti等碳化物元素的抑制作用, 奥氏体晶粒的长大受到很大程度的限制, 冷却过程中形成了以多边铁素体(PF)和MF为主的组织, 由于冷却速率较快, 后期形成了少量GB. 当HAZ的峰值温度达到1350 ℃时, 已超过奥氏体晶粒急剧长大的温度(一般指1100 ℃)[22], Nb和Ti等元素抑制奥氏体长大的作用减弱, 奥氏体晶粒发生了明显的长大, 且晶界变得更加平直. 冷却过程中通过先共析反应生成了少量的MF, 在随后的冷却过程中主要转变为粗大的板条状贝氏体铁素体(BF), 如图3d所示.

2.2 X80钢及HAZ各亚区的氢渗透行为

图4为X80钢及接头HAZ各区在12 MPa煤制气环境下的氢渗透电流密度-时间关系曲线. 其中, 横坐标的0点为反应釜内开始通入煤制气的时间. 可以看出, X80钢及HAZ各区都要经过一段时间, 即穿透时间之后才表现出氢渗透电流密度随时间延长而不断上升, 最后达到稳态扩散的过程. 将X80钢及HAZ各区的稳态电流密度i_∞列于表1. 其中, X80钢具有最低的i_∞, 对于HAZ而言, 其i_∞随着峰值温度的不断升高而增加. 由于i_∞与氢扩散通量成正比, 因此, 各区的i_∞同时也反映了X80钢及HAZ各区中氢扩散通量的相对大小.

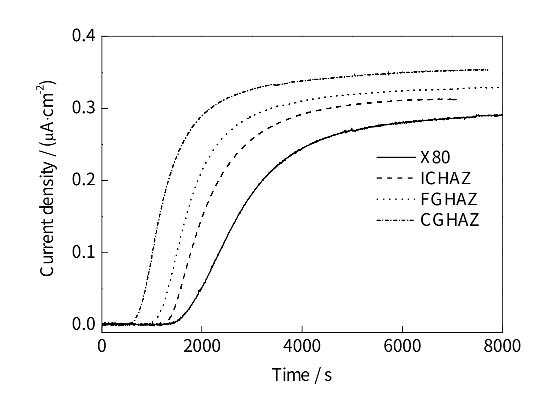


图4 X80钢及HAZ各亚区的氢渗透曲线

Fig.4 Hydrogen permeation curves of X80 steel and different sub-regions of heat affected zone (HAZ)

2.3 氢扩散系数的精确算法

计算氢扩散系数之前, 首先需要选择合适的计算方法. 目前, 氢扩散系数的计算方法主要包括穿透时间法、时间滞后法、Laplace法和Fourier法等[23]. 下面对各计算方法的适用性进行对比分析.

采用穿透时间法和时间滞后法计算氢扩散系数的公式分别为[23]:

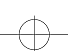


表1 X80钢及HAZ各亚区的氢渗透参数

Table 1 Hydrogen permeation parameters of X80 steel and different sub-regions of HAZ

Sample	i_∞ / (10^{-6} A·cm^{-2})	D / (10^{-6} cm^2·s^{-1})	C_0 / (10^{-6} mol·cm^{-3})	S / (10^{-10} mol·cm^{-3}·Pa$^{-1/2}$)	N_T / (10^{-6} mol·cm^{-3})
X80	0.292	3.302	0.183	3.734	2.304
ICHAZ	0.313	4.138	0.157	3.196	1.566
FGHAZ	0.329	4.990	0.137	2.785	1.126
CGHAZ	0.353	5.477	0.133	2.722	0.992

Note: i_∞—steady-state hydrogen permeation current density, D—diffusivity, C_0—sub-surface hydrogen concentration, S—solubility, N_T— trap density

$$D = \frac{L^2}{15.3t_b} \tag{1}$$

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \tag{2}$$

式中, D即为所求的氢扩散系数; L为试样的厚度; t_b为穿透时间; t_L为滞后时间, 其值为氢渗透电流为稳态电流63%时对应的时间. 从式(1)和(2)可以看出, 对于一定厚度的试样而言, 采用穿透时间法和时间滞后法计算所得氢扩散系数的精度与氢渗透电流监测的起始计时点密切相关. 由于采用测试气体吹扫反应釜以及随后的升压过程均会导致氢的吸附、渗透现象发生, 因而如何精确确定氢渗透电流监测的开始时间是气相氢渗透实验所面临的难题. 因而上述2种计算方法并不适用于气相氢渗透测试体系中氢扩散系数的精确计算.

采用Laplace法计算氢扩散系数的公式为[24]:

$$\ln\left(i_t\sqrt{t}\right) = -\frac{L^2}{4Dt} + A \tag{3}$$

式中, i_t为t时刻下的氢渗透电流密度, A为常数. 通过绘制 $\ln\left(i_t\sqrt{t}\right) - t^{-1}$ 的关系曲线, 经拟合即可求出斜率 $-\frac{L^2}{4D}$, 进而可以求出D. 为了更加直观地分析Laplace方法的适用性, 可将式(3)进一步变换. 设t_1和t_2分别为氢渗透暂态过程中的2个时间监测点, 带入式(3)后可以得到:

$$\ln\left(i_{t_1}\sqrt{t_1}\right) = -\frac{L^2}{4Dt_1} + A \tag{4}$$

$$\ln\left(i_{t_2}\sqrt{t_2}\right) = -\frac{L^2}{4Dt_2} + A \tag{5}$$

将式(4)和(5)相减, 并进一步化简, 可以得到:

$$D = \frac{L^2(t_1 - t_2)}{4t_1t_2}\ln\left(\frac{i_{t_2}\sqrt{t_2}}{i_{t_1}\sqrt{t_1}}\right) \tag{6}$$

分析发现, 采用Laplace法计算氢扩散系数的精度同样与氢渗透电流监测的时间紧密相关. 因而也不适用于气相氢渗透测试体系中氢扩散系数的精确计算.

采用Fourier法计算氢扩散系数的表达式为[24]:

$$\ln\left(1 - i_t/i_\infty\right) = -\frac{\pi^2 Dt}{L^2} + B \tag{7}$$

式中, B为常数, D可以由 ln(1-i_t/i_∞)-t 曲线的斜率 $-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}$ 来计算. 同样假设t_1和t_2分别为氢渗透暂态过程中的2个时间监测点, 带入式(7)后可以得到:

$$\ln\left(1 - i_{t_1}/i_\infty\right) = -\frac{\pi^2 Dt_1}{L^2} + B \tag{8}$$

$$\ln\left(1 - i_{t_2}/i_\infty\right) = -\frac{\pi^2 Dt_2}{L^2} + B \tag{9}$$

同样将式(8)和(9)相减并简化, 可以得到:

$$D = \frac{L^2}{\pi^2(t_2 - t_1)}\ln\left(\frac{i_\infty - i_{t_1}}{i_\infty - i_{t_2}}\right) \tag{10}$$

从式(10)中可以看出, 扩散系数的计算精度受到L, i_∞, t_1和t_2时刻的电流 i_{t_1} 和 i_{t_2}, 以及t_2和t_1差值的影响. 其中, 试样的L和i_∞均可精确测量, 对于暂态氢渗透过程而言, 当选定2个特定的电流值时, 其大小和电流对应的时间差值都可精确获得, 并不受氢渗透电流监测起始时间的影响. 鉴于此, 采用Fourier法可以精确测定材料中的氢扩散系数.

2.4 氢渗透参数

采用Fourier法对X80钢及HAZ各亚区的暂态氢渗透曲线进行拟合, 结果如图5所示. 根据拟合曲线的斜率, 计算得到了X80钢及HAZ各区的氢扩散系数D, 结果列于表1.

氢渗透达到稳定状态后, 扩散通量和时间无关, 试样中各位置的氢浓度也不随时间变化. 此时, 可采用Fick第一定律进行试样表面吸附氢浓度C_0的计算[25]:

$$C_0 = \frac{i_\infty L}{DF} \tag{11}$$

式中, F为Faraday常数, F=96485 C/mol. 连同X80

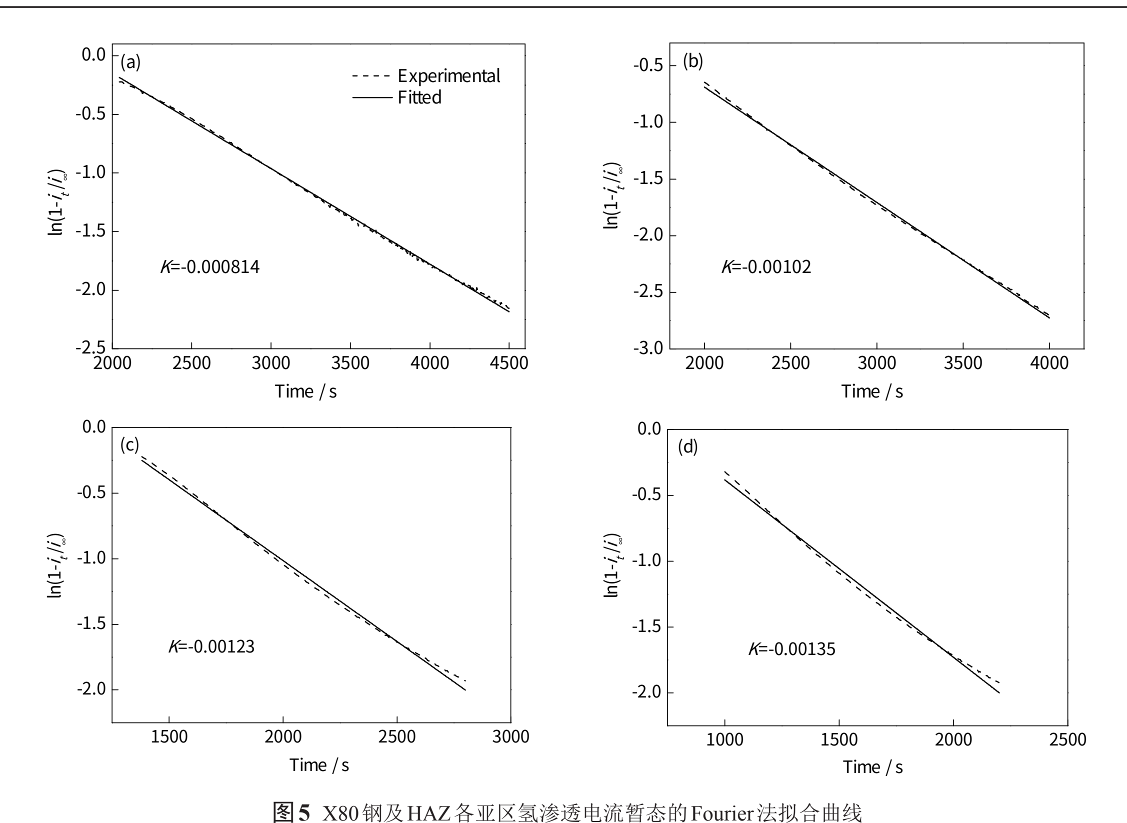


图5 X80钢及HAZ各亚区氢渗透电流暂态的Fourier法拟合曲线

Fig.5 Analysis of the hydrogen permeation current transient of X80 steel (a), ICHAZ (b), FGHAZ (c) and CGHAZ (d) by Fourier method (K—slope of the fitted curve)

钢及HAZ各亚区的L, i_∞和D带入式(11), 便可计算得到相应的吸附氢浓度C_0, 结果列于表1.

根据Sieverts定律, 试样表面的吸附氢浓度C_0与其平衡的氢压p的平方根成正比, 其比值即为氢在材料中的溶解度S, 相应的表达式为[26]:

$$S = C_0 / \sqrt{p} \tag{12}$$

将各区的吸附氢浓度及煤制气中的氢分压带入上式, 计算所得氢在X80钢及HAZ各亚区中的溶解度S见表1.

由于钢中氢陷阱的存在, 使得上述实验得到的D总要低于理想晶格中的氢扩散系数(D_L), 而这种氢扩散过程的延迟与氢陷阱密度有莫大的关系[27]. 因此, 对氢渗透行为的机理进行分析时, 确定钢中的氢陷阱密度也是非常必要的. 设N_T为材料中氢陷阱的密度, 表观扩散系数D与晶格扩散系数D_L之间的关系可以表示为[27]:

$$D = D_L\left(1 + \frac{3N_T}{C_0}\right) \tag{13}$$

经变换可得到氢陷阱密度N_T的计算式:

$$N_T = \frac{C_0}{3}\left(\frac{D_L}{D} - 1\right) \tag{14}$$

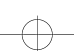
式中, D_L取1.28×10^{-4} cm²/s[28]. 计算所得X80钢及HAZ各亚区的N_T列于表1.

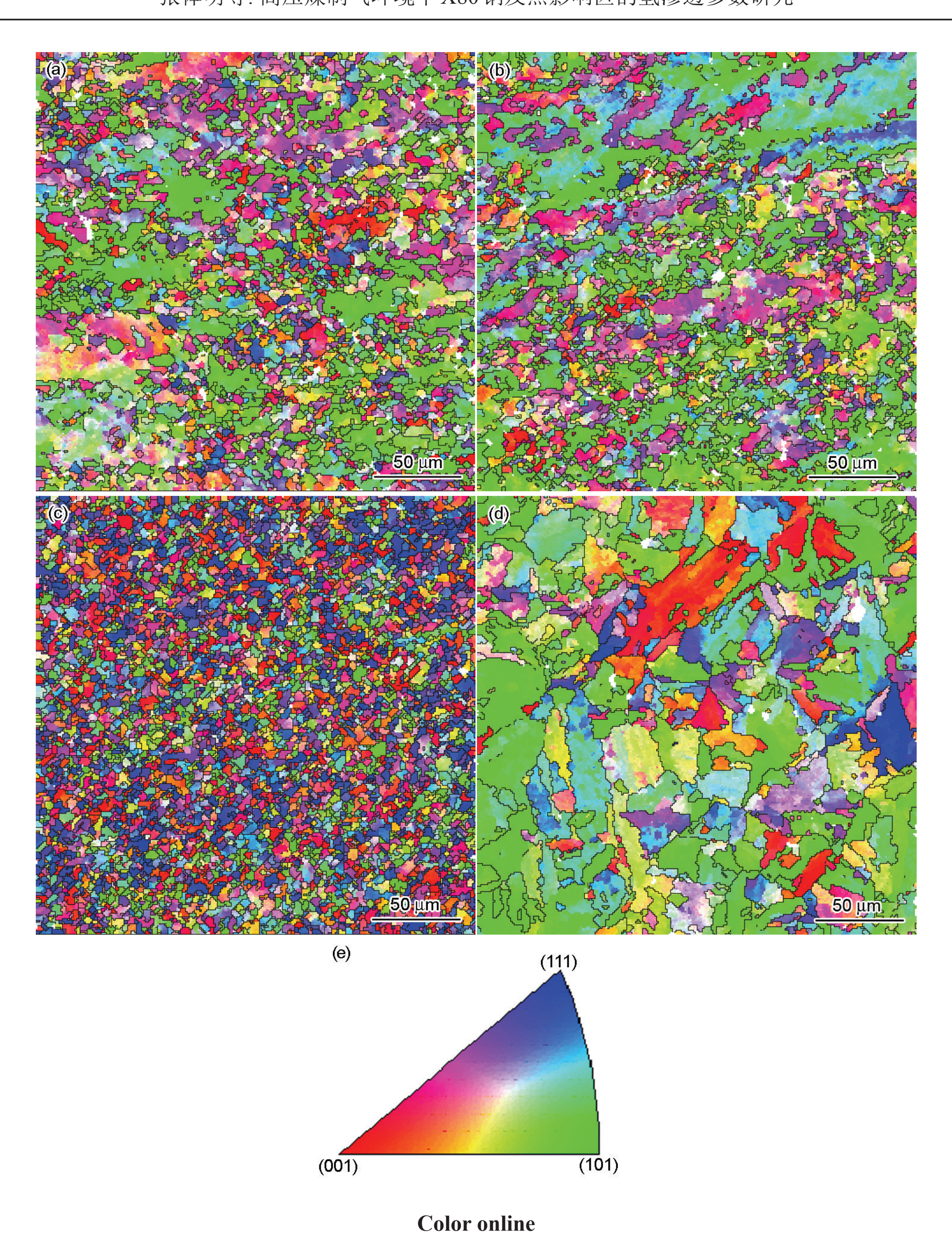
至此, 得到了X80钢及HAZ各亚区的D, C_0, S和N_T. 受焊接热作用的影响, HAZ显微组织发生了明显的变化, 进而对氢渗透参数产生影响. 其中, D呈现出了随着峰值温度的升高而增加的现象, 而C_0, S和N_T则呈现了相反的规律.

2.5 显微组织影响氢渗透参数差异的作用机理

焊接热循环过程会显著影响材料的组织形态、晶粒尺寸和位错密度, 而位错和晶界均具有氢陷阱的作用, 能够有效减缓H在钢中的扩散速率[29]. 为了进一步分析接头HAZ显微组织变化影响氢渗透参数差异的本质原因, 进行了X80钢及HAZ各亚区的EBSD分析和TEM观察. 图6为X80钢及HAZ各亚区的bcc相取向图(以晶界角度≥15°的视为大角度晶界), 并配有反极图图例, 图中相同颜色的区域代表取向相同或相近. 图7为X80钢及HAZ的晶界角度分布曲线, 同样以15°区分大、小角度晶界. 图8为X80钢及HAZ各亚区的TEM像.

从图6a中可以看出, X80钢具有较高密度的大角度晶界, 但局部存在小角度晶界的聚集, 晶界作为氢陷阱, 对H的扩散过程具有显著影响. Teus等[30]研究发现, 相比晶体点阵而言, H在晶界处扩散需要更高的激活能. Jothi等[31]采用数值模拟方法确定晶





Color online

图6 X80钢及HAZ各亚区的bcc相取向图和反极图

Fig.6 Orientation maps of bcc phase in X80 steel (a), ICHAZ (b), FGHAZ (c), CGHAZ (d) and inverse pole figure (IPF) (e)

界角度位于15°~45°时能够有效减缓H在Ni中的扩散速度. Smoluchowski[32]认为, 当晶界角度较低时, 点阵扩散成为H的扩散过程的控制步骤, 而当晶界角度增大时(>15°), H沿晶界的扩散将成为主要的影响因素. 根据图7所示晶界角度分布曲线进行统计计算, X80钢中的大角度晶界占66%, 而小角度晶界仅占34%. 因此, 较小的晶粒尺寸, 较高含量的大角度晶界是导致H在X80钢中的扩散系数较低的一个重要原因. 图6a中的绿色区域约占分析面积的45%, 该区域属于{101}晶面族, 为bcc结构的密排面, 在一定程度上也会起到H扩散的屏障作用. 图8a为X80钢的TEM像, 为典型的针状铁素体结构, 具有极高的位错密度, 位错作为氢陷阱进一步增强了X80钢中陷阱阻碍H的扩散作用. 总之, 较高含量的大角度晶界、位错密度以及密排面的存在, 都可以有效减缓H在X80钢中的扩散速度, 起到了氢陷阱的作用, 从而使得H在X80钢中的溶解度较高, 同时具有较低的扩散系数.

在焊接热作用下, HAZ经历了特殊的热处理过程, 对于ICHAZ而言, 由于其并未发生完全奥氏体化, 冷却至室温的组织主要由长大的铁素体和由过冷奥氏体转变得到的粒状贝氏体构成. 图6b中的绿

色区域为焊接热循环过程中聚合长大的铁素体, 其择优取向并未消失, 仍为阻碍H扩散的密排面. 但该区域由于晶粒尺寸长大, 使得最终的大角度晶界含量减少, 大角度晶界占比降低至60% (图7), 即大角度晶界的氢陷阱作用弱化. 此外, 观察图8b所示ICHAZ的TEM像发现, 该区的位错密度较X80钢有所降低, 即位错的氢陷阱作用也有了相应的减弱. 综合上述因素的影响, ICHAZ的扩散系数较X80钢有所升高, 对应的氢陷阱密度和氢溶解度则有所降低.

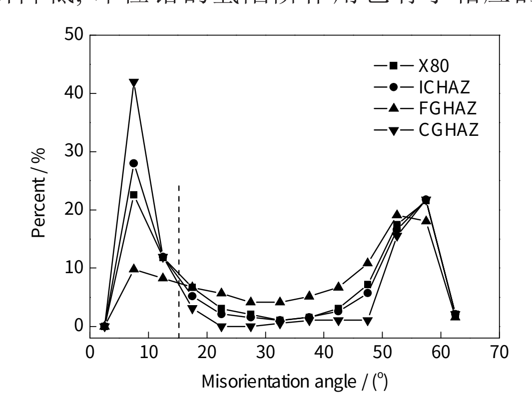


图7 X80钢及HAZ各亚区的晶界角度分布图

Fig.7 Misorientation angle distributions of X80 steel and different sub-regions of HAZ

对于FGHAZ而言, 较高的峰值温度使得X80钢发生完全奥氏体化, 冷却至室温后形成的多边铁素体、块状铁素体和粒状贝氏体呈现出良好的各向同性, 晶体结构的择优取向消失(图6c), 密排面对H扩散的屏障作用减小. 此外, 与X80钢相比, FGHAZ的大角度晶界占比增至81% (图7), 但由于高温下的C迁移扩散能力增强, 致使奥氏体晶界变得平直, 即H沿晶界扩散的路径变得更加平直, 弱化了晶界的氢陷阱作用. 图8c所示FGHAZ中铁素体的位错密度相对X80钢有了大幅度的降低, 即位错的氢陷阱作用降低. 总之, 择优取向的消失, 晶界的平直化, 以及位错密度的降低使得FGHAZ的扩散系数较X80钢有所增加, 相应地, 氢陷阱密度和氢溶解度较X80钢则有所降低.

随着HAZ峰值温度的继续升高, 在CGHAZ, 由过冷奥氏体冷却转变得到的贝氏体铁素体晶粒具

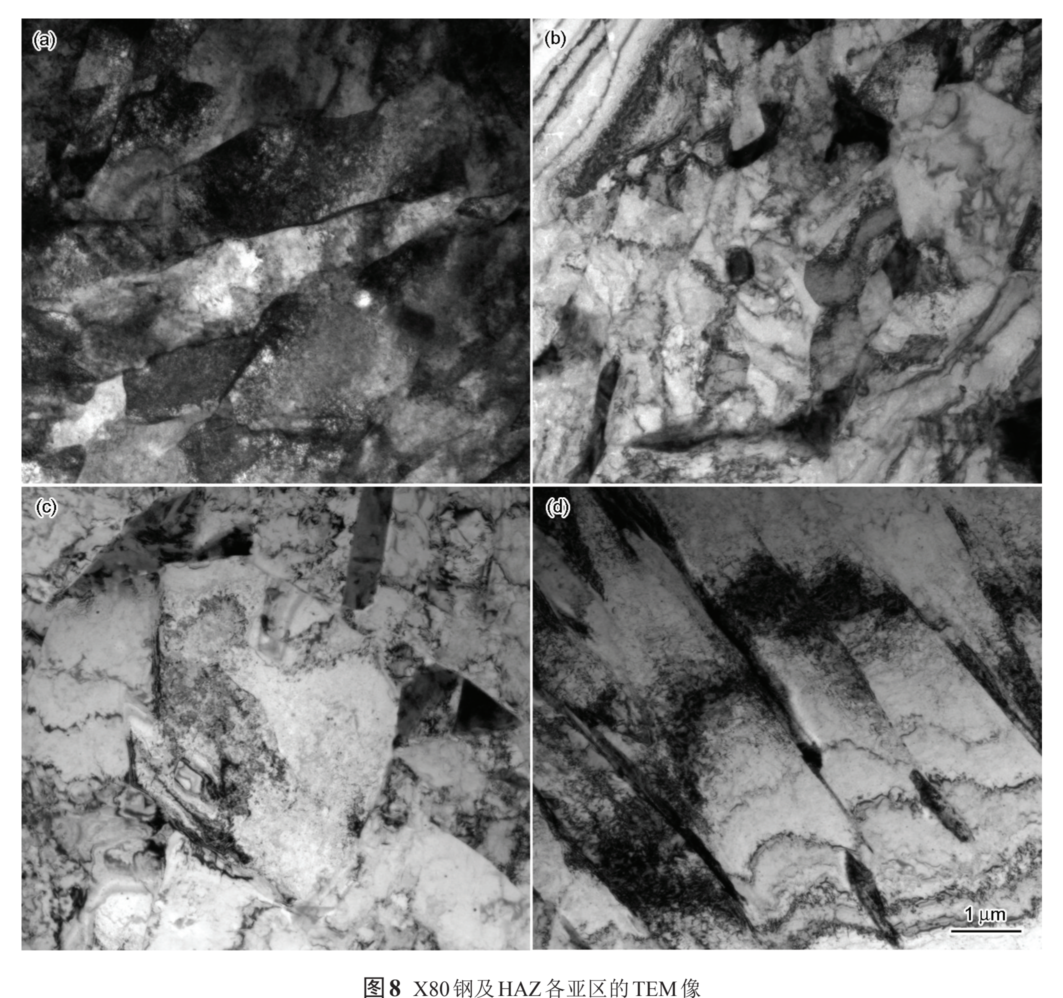


图8 X80钢及HAZ各亚区的TEM像

Fig.8 TEM images of X80 steel (a), ICHAZ (b), FGHAZ (c) and CGHAZ (d)

有明显的择优取向(图6d), 氢渗透测试面主要为bcc结构{101}晶面族构成的密排面, 约占分析面积的70%. 由于高温停留时间增加, 碳、氮化物发生溶解, 第二相粒子钉扎作用减弱, C及合金元素高温下的扩散作用显著加强, 晶界平直度进一步增加, 奥氏体晶粒发生严重的长大, 晶粒平均尺寸约为40 μm, 大角度晶界含量明显减少, 仅占46% (图7). 图8d为CGHAZ的精细结构, 可以看出, 粗大的贝氏体铁素体亚结构呈板条状, 板条界之间为小角度晶界, 板条束界面间为大角度晶界. 与HAZ其它区域相比, CGHAZ具有稍高的位错密度, 但仍低于X80钢, 即CGHAZ中位错的氢陷阱作用较X80钢偏小. 总之, 虽然密排面和位错能够在某种程度上能减缓H的扩散速度, 但晶粒尺寸的增加, 大角度晶界含量的急剧降低对H扩散阻碍作用减弱起到了更为重要的作用, 因而该区具有最高的扩散系数以及最低的氢陷阱密度和氢溶解度. Yazdipour等[33]将X70钢进行不同条件下的热处理, 获得不同晶粒尺寸的试样, 通过实验研究结合数值模拟证实, 当X70钢的晶粒尺寸为46 μm左右时, 氢扩散系数达到最大值, 与本研究结果基本一致.

3 结论

(1) X80钢的原始组织为细小的针状铁素体, 具有较高密度的位错和大角度晶界, 并存在一定程度的择优取向, H的扩散面包括大部分由{101}晶面族构成的密排面, 可以有效减缓H在X80钢中的扩散速度, 起到了氢陷阱的作用, 因此X80钢具有较高的氢陷阱密度和氢溶解度, 同时具有较低的扩散系数.

(2) 对于ICHAZ和CGHAZ而言, 晶粒尺寸的增加、大角度晶界含量的减少以及位错密度的降低所导致的氢陷阱作用减弱, 是导致氢扩散系数相对X80钢增加的主要原因, 特别是对于CGHAZ而言, 高温奥氏体发生严重长大, 冷却后形成粗大的贝氏体铁素体, 平均晶粒尺寸达40 μm, 大角度晶界的含量仅占46%, 致使晶界的氢陷阱作用减弱, 氢陷阱密度和氢溶解度较X80钢降低.

(3) 对于FGHAZ而言, 由于峰值温度并不高, 奥氏体晶粒并未发生严重长大, 室温组织主要包括多边铁素体和块状铁素体, 并含少量的粒状贝氏体, 尽管该区的晶粒尺寸最为细小, 大角度晶界的含量较高, 但由于择优取向消失, 位错密度降低, 晶界的平直程度增加, 对H的陷阱作用减弱, 使得FGHAZ的氢扩散系数较X80钢有所增加, 而氢陷阱密度和氢溶解度较X80钢有所降低.

参考文献

[1] Nie W J, Shang C J, You Y, Zhang X B, Sundarese S. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 797
(聂文金, 尚成嘉, 由 洋, 张晓兵, Sundarese S. 金属学报, 2012; 48: 797)

[2] Meliani M H, Azari Z, Matvienko Y G, Pluvinage G. *Proc Eng*, 2011; 10: 942

[3] Somerday B P, Sofronis P, Nibur K A, Marchi C S, Kirchheim R. *Acta Mater*, 2013; 61: 6153

[4] Zhu M, Liu Z Y, Du C W, Li X G, Li J K, Li Q, Jia J H. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 1590
(朱 敏, 刘智勇, 杜翠薇, 李晓刚, 李建宽, 李 琼, 贾静焕. 金属学报, 2013; 49: 1590)

[5] Li X F, Wang Y F, Zhang P, Li B, Song X L, Chen J. *Mater Sci Eng*, 2014; A616: 116

[6] Zhu X, Li W, Hsu T Y, Zhou S, Wang L, Jin X J. *Scr Mater*, 2015; 97: 21

[7] Sun Y W, Chen J Z, Liu J. *Mater Sci Eng*, 2015; A625: 89

[8] Dodds P E, Demoullin S. *Int J Hydrogen Energy*, 2013; 38: 7189

[9] Haeseldonckx D, Djaeseleer W. *Int J Hydrogen Energy*, 2007; 32: 1381

[10] Liu Y, Li Y, Li Q. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 1089
(刘 玉, 李 焰, 李 强. 金属学报, 2013; 49: 1089)

[11] Fan L, Liu Z Y, Du C W, Li X G. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 689
(范 林, 刘智勇, 杜翠薇, 李晓刚. 金属学报, 2013; 49: 689)

[12] Esaklul K A, Ahmed T M. *Eng Fail Anal*, 2009; 16: 1195

[13] Capelle J, Gilgert J, Dmytrakh I, Plubinage G. *Int J Hydrogen Energy*, 2008; 33: 7630

[14] Yang Z. *Master Thesis*, Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 2004
(杨 洲. 中国科学院海洋研究所硕士学位论文, 青岛, 2004)

[15] Briottet L, Batisse R, Dinechin G, Langlois P, Thiers L. *Int J Hydrogen Energy*, 2012; 37: 9423

[16] Nanninga N E, Levy Y S, Drexler E S, Condon R T, Stevenson A E, Slifka A J. *Corros Sci*, 2012; 52: 1

[17] Briottet L, Moro I, Lemoine P. *Int J Hydrogen Energy*, 2012; 37: 17616

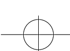
[18] Moro I, Briottet L, Lemoine P, Andrieu E, Blanc C, Odemer G. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 7252

[19] Miao C L, Shang C J, Wang X M, Zhang L F. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 541
(缪成亮, 尚成嘉, 王学敏, 张龙飞. 金属学报, 2010; 46: 541)

[20] Zhu Z X, Kuzmikova L, Li H J, Barbaro F. *Mater Sci Eng*, 2014; A605: 8

[21] Chen X W, Qiao G Y, Han X L, Wang X, Xiao F R, Liao B. *Mater Des*, 2014; 53: 888

[22] Li H L, Guo S W, Feng Y R, Huo C Y, Chai H F. *Microstructure Analysis and Metallograph Identification of High-Strength Microalloying Pipelines Steel*. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001: 69
(李鹤林, 郭生武, 冯耀荣, 霍春勇, 柴惠芬. 高强度微合金管线



钢显微组织分析与鉴别图谱. 北京: 石油工业出版社, 2001: 69)
[23] Cheng Y F. *Int J Hydrogen Energy*, 2007; 32: 1269
[24] Zhang T M, Zhao W M, Guo W, Wang Y. *J Chin Soc Corros Prot*, 2014; 34: 315
(张体明, 赵卫民, 郭 望, 王 勇. 中国腐蚀与防护学报, 2014; 24: 315)
[25] Zhou C S, Zheng S Q, Chen C F, Lu G W. *Corros Sci*, 2013; 67: 184
[26] Chu W Y. *Hydrogen Damage and Delayed Fracture*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000: 22
(褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 22)
[27] Rivera P C, Ramunni V P, Bruzzoni P. *Corros Sci*, 2012; 54: 106
[28] Xue H B, Cheng Y F. *J Mater Eng Perform*, 2013; 22: 170
[29] Chen Y X, Chang Q G. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 548
(陈业新, 常庆刚. 金属学报, 2011; 47: 548)
[30] Teus S M, Mazanko V F, Olive J M, Gavrijuk V G. *Acta Mater*, 2014; 69: 105
[31] Jothi S, Croft T N, Brown S G R. *Int J Hydrogen Energy*, 2014; 39: 20671
[32] Smoluchowski R. *Phys Rev*, 1952; 87: 482
[33] Yazdipour N, Haq A J, Muzaka K, Pereloma E V. *Comput Mater Sci*, 2012; 56: 49

(责任编辑:毕淑娟)

